

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-240746

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

G01N 27/12  
G01N 27/04

(21)Application number : 2002-036496

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 14.02.2002

(72)Inventor : IDA TAKASHI  
HASHIMOTO KAZUHIKO  
TAMAI TAKASHI

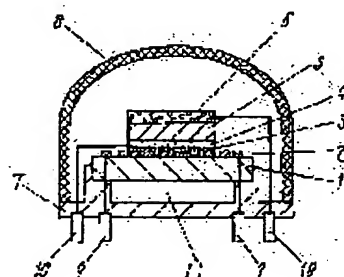
## (54) HYDROGEN GAS SENSOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrogen gas sensor that prevents sensitivity at a low temperature from decreasing and can accurately detect the concentration of hydrogen gas without being affected by ambient temperature.

**SOLUTION:** The hydrogen gas sensor is provided with an element 5 with WO<sub>3</sub> as a main constituent, first and second electrodes 4 and 6 that are arranged on the surface of the element 5, and a catalyst for hydrogen gas dissociation reaction being provided on the surface of the element 5, and further, has a heater 2 for heating the element 5. By providing the heater 2 for heating the element 5, protons that are generated due to the dissociation of a hydrogen gas on the catalyst can be smoothly guided to the inside of the element 5 since the element 5 itself is heated even if the ambient temperature of the surrounding where the hydrogen sensor is installed decreases, thus preventing sensitivity at a low temperature from deteriorating.

- 1 アルミナ基板
  - 2 ヒーター
  - 3 絶縁層
  - 4 第1の電極
  - 5 WO<sub>3</sub>を主成分とする素子
  - 6 第2の電極(触媒も兼ね)
  - 7 素子保持基板
  - 8 ステンレス管
  - 9 ヒーター端子
  - 10 素子端子
  - 11 空腔
- 検出部



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-240746

(P 2003-240746A)

(43) 公開日 平成15年8月27日 (2003. 8. 27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テコト (参考)

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

B 2G046

27/04

27/04

E 2G060

審査請求 未請求 請求項の数 9

OL

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-36496 (P2002-36496)

(22) 出願日 平成14年2月14日 (2002. 2. 14)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 伊田 隆

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 橋本 和彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

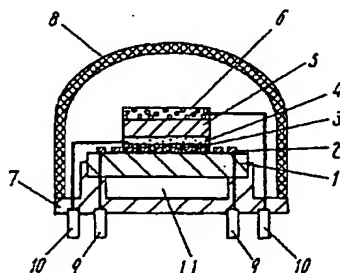
(54) 【発明の名称】 水素ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 低温時の感度の低下を防止し、周囲温度の影響を受けることなく、正確な水素ガス濃度を検出できる水素ガスセンサを提供する。

【解決手段】  $WO_3$  を主成分とする素子 5 と、この素子 5 の表面に配置された第 1 および第 2 の電極 4、6 と、前記素子 5 の表面に設けた水素ガス解離反応用の触媒とを備え、さらに前記素子 5 を加熱するヒーター 2 を設けた水素ガスセンサであり、素子 5 を加熱するヒーター 2 を設けることによって、たとえ、この水素ガスセンサを設置した周囲の雰囲気温度が低下しても、素子 5 自体を加熱しているので水素ガスが触媒上で解離することによって生じたプロトン素子 5 の内部へスムーズに導くことができ、これによって低温時の感度低下を防止することができるものである。

- 1 アルミナ基板
  - 2 ヒーター
  - 3 絶縁層
  - 4 第 1 の電極
  - 5  $WO_3$  を主成分とする素子
  - 6 第 2 の電極 (触媒も兼用)
  - 7 取り付け基板
  - 8 ステンレス網
  - 9 ヒーター端子
  - 10 測定端子
  - 11 空隙
- 検出部



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化タングステン ( $WO_3$ ) を主成分とする素子と、この素子の表面に配置された第1および第2の電極と、前記素子の表面に設けた水素ガス解離反応用の触媒とを備え、さらに前記素子を加熱するヒーターを設けた水素ガスセンサ。

【請求項2】 素子はヒーターを介して基板上に設けた請求項1に記載の水素ガスセンサ。

【請求項3】 ヒーターの面積を素子の面積より大きくした請求項2に記載の水素ガスセンサ。

【請求項4】 基板をアルミナ ( $Al_2O_3$ ) で形成し、この基板の上面を粗面化した請求項3に記載の水素ガスセンサ。

【請求項5】 ヒーターは基板上に設けた配線パターンにより形成した請求項4に記載の水素ガスセンサ。

【請求項6】 ヒーターの上面にアルミナ ( $Al_2O_3$ ) よりなる絶縁層を設け、その上に素子を設けた請求項5に記載の水素ガスセンサ。

【請求項7】 絶縁層の厚みはヒーターの厚みよりも薄くした請求項6に記載の水素ガスセンサ。

【請求項8】 基板は取り付け基板との間に空隙を設けて取り付けした請求項2～7に記載の水素ガスセンサ。

【請求項9】 取り付け基板上において、素子をステンレス製の金網で覆い、この金網の内面を鏡面仕上げにした請求項8に記載の水素ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素ガスの気体中に含有される量を電気的信号として検出する水素ガスセンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保護の観点から、クリーンエネルギーの活用が望まれており、その中でも特に、水素をエネルギー源に使用するための研究が進められている。一方、それらの研究と並行して水素自体を検出する水素ガスセンサの研究開発も同時に行われている。

【0003】 従来の水素ガスセンサは、基板上に  $WO_3$  を主成分とする素子を設けた構成となっていた。この素子の表面には第1および第2の電極が設けられている。さらに、前記素子には水素ガスの解離反応を生じさせる触媒が設けられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の従来の水素ガスセンサにおいて、この水素ガスセンサが設置された雰囲気中に水素ガスが存在すると、素子に設けた触媒において水素ガスの解離反応が生じ、さらに、解離反応によって生じたプロトン ( $H^+$ ) が素子に侵入して素子の中にタングステンブロンズ ( $H_xWO_3$ ) が生成する。生成する  $H_xWO_3$  の量は水素ガス濃度に比例し、水素ガス濃度が高くなるに従って  $H_xWO_3$  の量は増える。この  $H_xW$

$O_3$  の量が増えると、素子の抵抗値は小さくなる。この素子の抵抗値変化は、素子に設けた第1の電極および第2の電極から電流あるいは電圧の変化として容易に取り出すことができるようになっている。

【0005】 ここで問題になるのは、設置された雰囲気中の温度が0℃以下になると、触媒上で水素ガスの解離反応が極端に起こりにくくなり、また解離反応が起こりプロトンが生成したとしても、生成したプロトンが素子に侵入し難くなり、その結果、感度が大幅に低下してしまうという問題があった。

【0006】 そこで、本発明はこのような低温時の感度低下を防止する水素ガスセンサを提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために本発明の水素ガスセンサは、 $WO_3$  を主成分とする素子を加熱するためのヒーターを設けたものであり、素子を加熱するヒーターを設けることにより、水素ガスセンサを設置する雰囲気中の温度が低下したとしても、素子自体を加熱することで触媒上での水素ガスの解離反応を促進させるとともに、生成したプロトンの素子への侵入をスムーズなものとし、これによって低温時における感度低下を防止するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の請求項1に記載の発明は、 $WO_3$  を主成分とする素子と、この素子の表面に配置された第1の電極および第2の電極と、前記素子の表面に設けた水素ガス解離反応用の触媒とを備え、さらに前記素子を加熱するヒーターを設けたものであって、このように素子を加熱するヒーターを設けることによって、たとえこの水素ガスセンサを設置した雰囲気中の温度が低下しても、素子自体をヒーターで加熱しているので触媒上で水素ガスの解離反応が促進されるとともに、これによって生成されたプロトンを素子の内部へスムーズに導くことができ、これにより、低温時の感度低下を防止することができるものである。

【0009】 請求項2に記載の発明は、素子をヒーターを介して基板上に設けた請求項1に記載の水素ガスセンサであって、素子をヒーター上に設けることによって、ヒーターからの熱をより効果的に素子に伝えることができるようにしたものである。

【0010】 請求項3に記載の発明は、ヒーターの面積を素子の面積よりも大きくした請求項2に記載の水素ガスセンサであって、素子よりもヒーターの面積を大きくすることによって、ヒーターから素子への直接的な熱伝導だけでなく、素子の外周部分に位置するヒーターからの対流熱もこの素子を加熱することに有効に使われることになり、この結果として、低温時の感度低下を抑制することができるものである。

【0011】 請求項4に記載の発明は、基板を  $Al_2O_3$

で形成し、この基板の上面を粗面化した請求項3に記載の水素ガスセンサであって、基板の上面を粗面化することによりこの基板上に形成するヒーターとの密着強度を高めることができるものである。すなわち、ヒーターと基板の熱膨張係数が異なるため、ヒーターを加熱した場合基板との間で剥離現象が生じやすくなるが、基板の上面を粗面化することにより、両者間の密着強度が強くなり、剥離の発生を抑えるものである。

【0012】請求項5に記載の発明は、ヒーターを基板上に設けた配線パターンにより形成した請求項4に記載の水素ガスセンサであって、ヒーターを基板上に設けた配線パターンにより形成することにより、基板の各部の温度コントロールがしやすくなる。すなわち、配線のパターンの最適設計によりヒーターを基板上の全面に形成したものに比べて、基板の各部の温度を均一にすることができる。その結果、素子の温度ムラがなくなり安定した出力が得られるものである。

【0013】請求項6に記載の発明は、ヒーター上面に、 $Al_2O_3$ よりなる絶縁層を介して素子を設けた請求項5に記載の水素ガスセンサであって、ヒーター上に、 $Al_2O_3$ よりなる絶縁層を設けるようにすれば、このヒーターが配線パターンにより形成されていることからこのヒーターの印刷抵抗部でない部分は下面の基板と前記絶縁層が直接密着することになり、この部分における密着強度が強くなる。すなわち、ヒーターを同じ材料である $Al_2O_3$ で上下から挟持することによって密着強度が強くなり、ヒーターのON-OFFによる基板の破損やヒーターの断線を抑えるものである。

【0014】請求項7に記載の発明は、絶縁層の厚みをヒーターよりも薄くした請求項6に記載の水素ガスセンサであって、絶縁層の厚みをヒーターの厚みよりも薄くすることによって、ヒーターから素子への熱伝導を容易にするものである。

【0015】請求項8に記載の発明は、基板は取り付け基板との間に空隙を設けて取り付けした請求項2～7のいずれか1つに記載の水素ガスセンサであって、基板を取り付け基板との間に空隙を設けて取り付けることにより、ヒーターから取り付け基板への熱伝導を抑制するものである。

【0016】請求項9に記載の発明は、取り付け基板上において、素子をステンレス製の金網で覆い、この金網の内面を鏡面仕上げにした請求項8に記載の水素ガスセンサであって、取り付け基板上において素子をステンレス製の金網で覆っているため、素子が外部からの衝撃によって損傷することが少なくなり、しかもこの金網の内面を鏡面仕上げしているため、その内部に存在する素子およびヒーターからの輻射熱は、この金網の内面の鏡面によって素子側へ反射することになり、それによって素子の保温効果を高めるものである。

【0017】以下、本発明の実施の形態における水素ガ

スセンサについて、添付図面に従って説明する。

【0018】図1は、本発明の一実施の形態を示している。図1において、1はアルミナ基板、2はヒーター、3は絶縁層、4は第1の電極、5は $WO_3$ を主成分とする素子、6は第2の電極（触媒作用も兼用）、7は取り付け基板、8はステンレス網、9はヒーター端子、10は測定端子を各々示している。このうち、アルミナ基板1、ヒーター2、絶縁層3、第1の電極4、 $WO_3$ を主成分とする素子5および第2の電極（触媒作用も兼用）6でできた部分を検出部と呼ぶ。

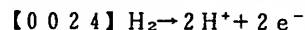
【0019】まず、フェニレンサルファイド（PPS）でできている取り付け基板7は、中央部が凹形状にくぼんだ形状にして、取り付け基板7との間に空隙11を設けて検出部を設置する。さらに、このようにして取り付け基板7上に設置した検出部を、内面が鏡面仕上げされたステンレス網8で図1のように覆う。また、取り付け基板7には、検出部のヒーター2に接続されたヒーター端子9と検出部の第1の電極4および第2の電極6に接続された測定端子10が設置されている。

【0020】次に、検出部の構成について図2～5を用いてさらに詳しく説明する。図2は検出部の構成の概略図、図3はヒーターの形状図、図4は検出部の断面の拡大図、図5はもう一つの構成の検出部の概略図を各々示している。

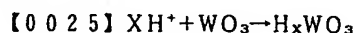
【0021】まず、図3に示すように、アルミナ基板1上に設けた配線パターンにより形成したP t薄膜からなるヒーター2と、このヒーター2の一部が露出し、かつ、ヒーターよりも薄い膜厚の $Al_2O_3$ からなる絶縁層3を順次形成する。さらに、前記絶縁層3上に、Niからなる第1の電極4、 $WO_3$ を主成分とする素子5およびPdからなる第2の電極6を真空蒸着法により順次形成し、検出部とする。

【0022】また、図5に示すように、 $Al_2O_3$ からなる絶縁層3の上にNiからなる第1の電極4と第2の電極6a、 $WO_3$ を主成分とする素子5、およびPdからなる水素ガス解離反応用の触媒12を、真空蒸着法により順次形成し、検出部を構成してもよい。

【0023】さて、上記のようにして作成した本発明の実施の形態における水素ガスセンサの動作を説明する。水素ガスを含んだ被検ガスを、所定の温度に加熱した本発明の水素ガスセンサに吹き付けると、水素の解離反応の触媒機能を有するPdでできた第2の電極6の表面では、下記のように水素の解離反応が起こる。



この反応で生成した $H^+$ は、第2の電極6を透過し、 $WO_3$ を主成分とする素子5に侵入する。さらに、ここでは下記のように $WO_3$ と $H^+$ が反応してタングステンブロンズ( $H_xWO_3$ )を形成する（インターカレーション反応という）。



この $H_xWO_3$ は電気抵抗が低いため、 $WO_3$ を主成分とする素子5の抵抗値が極端に低くなる。上記の反応は可逆反応であり、被検ガスに含まれる水素濃度が減少した場合には、 $H_xWO_3$ が $WO_3$ に戻り、第2の電極6から水素が放出される反応が起こる。つまり、被検ガスに含まれる水素ガス濃度に応じて変化する $WO_3$ 膜の抵抗値をモニターすることによって、水素ガス濃度を検出することができる。

【0026】では、本発明の実施の形態の水素ガスセンサに、実際に被検ガスを吹き付けた時の $WO_3$ 膜の抵抗値変化を、図6(a)および図6(b)に示す。ここでは、比較のために、ヒーター2をOFFにした低温の条件下で作動させた場合の結果も示している。

【0027】図6(a)は、各温度での水素ガスに対する応答速度を示す図で、水素ガス濃度が5000ppmの被検ガスを吹き付けた時の抵抗値の経時変化を計測している。図6(b)は、各温度での水素ガスに対する濃度依存性を示す図で、水素ガス濃度が10~5000ppmの被検ガスを吹き付け、吹き付け開始1分後の抵抗値を計測している。なお、抵抗値の測定は、±500mV、60Hzで行った。図6(a)および図6(b)からわかるように、-30℃では、抵抗値変化が全く起こらない。このことは、-30℃では水素の解離あるいはインターカレーション反応が全く進行しないということを示している。また、10℃では、抵抗値の応答速度が遅く、濃度に対する抵抗値の水素ガス濃度依存性も良くない。一方、素子を50℃以上の温度に加熱したものについては、応答速度ならびに濃度依存性の両特性について良好な結果が得られた。つまり、 $WO_3$ を利用した水素ガスセンサでは、温度制御が不可欠であり、水素ガスを感度良く検出するためには、素子を50℃以上の温度に保持しておく必要があるということがわかった。

#### 【0028】

【発明の効果】この $WO_3$ を利用した水素ガスセンサでは、水素ガスの解離反応によるプロトンの生成、プロトンの $WO_3$ を主成分とする素子への侵入ならびにプロトンと $WO_3$ の反応を迅速に進行させることが重要である。特に、水素ガスの解離反応によるプロトンの生成およびプロトンの $WO_3$ を主成分とする素子への侵入は温度の影響を受けやすいため周囲温度の影響を排除するこ

とが必要であり、本発明の実施の形態からもわかるように本発明の水素ガスセンサでは、素子を加熱するヒーターを設けて素子自体を加熱しているため、センサを設置する雰囲気温度が低下したとしても、水素ガスが触媒上で解離することによって生じたプロトンを素子内部にスムーズに導くことができ、これによって、周囲温度の影響を受けない感度良好な水素ガスセンサを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの構造概略図

【図2】(a)本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの検出部を横から見た断面図

(b)本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの検出部を上から見た外観図

【図3】本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサのヒーター形状を示す図

【図4】本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの検出部の横断面を拡大した図

【図5】本発明の水素ガスセンサのもう一つの構成を示す検出部の概略図

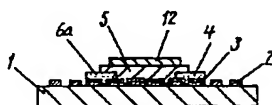
【図6】(a)本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの水素ガス濃度5000ppmでの抵抗値の経時変化を示す温度特性図

(b)本発明の一実施の形態に示した水素ガスセンサの被検ガス吹き付け開始1分後の抵抗値の変化を示す温度特性図

#### 【符号の説明】

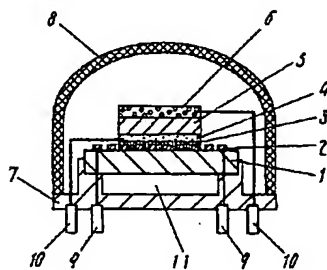
- 1 アルミナ基板
- 2 ヒーター
- 3 絶縁層
- 4 第1の電極
- 5  $WO_3$ を主成分とする素子
- 6, 6a 第2の電極
- 7 取り付け基板
- 8 ステンレス網
- 9 ヒーター端子
- 10 測定端子
- 11 空隙
- 12 触媒

【図5】

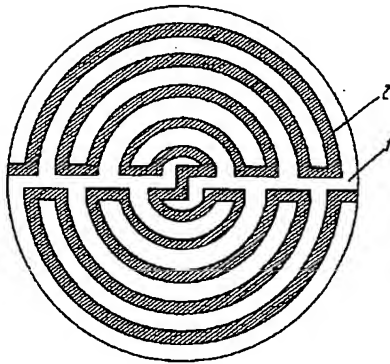


【図1】

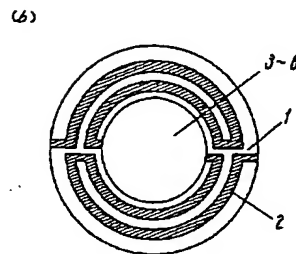
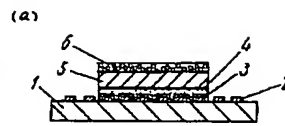
- 1 アルミナ基板  
 2 ヒーター  
 3 絶縁層  
 4 第1の電極  
 5  $WO_3$ を主成分とする素子  
 6 第2の電極(触媒も兼用)  
 7 取り付け基板  
 8 ステンレス網  
 9 ヒーター端子  
 10 測定端子  
 11 空隙
- 検出部



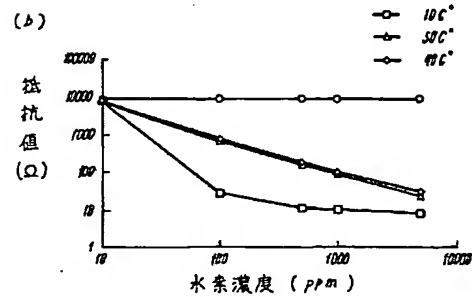
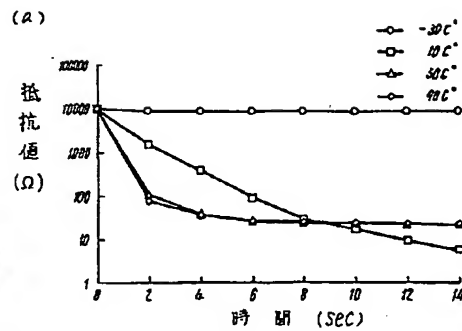
【図3】



【図2】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 玉井 孝  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 2G046 AA05 BA01 BA04 BA09 BB02  
BB04 BC05 BE03 BF05 BJ10  
DB05 DC14 EB01 FB02 FE03  
FE25 FE29 FE46  
2G060 AA01 AB03 AE19 AF07 AG11  
BA03 BB02 BB09 BB15 HB06  
HC10 KA01